



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0028968
(43) 공개일자 2017년03월14일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 5/16 (2006.01) C25D 1/04 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C25D 5/16 (2013.01)
C25D 1/04 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7003222</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년08월25일
심사청구일자 2017년02월06일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년02월06일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/073789</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/035604
국제공개일자 2016년03월10일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2014-177946 2014년09월02일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
미쓰이금속광업주식회사
일본국도쿄도시나가와구오사키1-11-1</p> <p>(72) 발명자
미조구치 미사토
일본국 사이타마켄 아게오시 후타즈미야 656-2 미쓰이금속광업주식회사 내
도모나가 사키코
일본국 사이타마켄 아게오시 후타즈미야 656-2 미쓰이금속광업주식회사 내</p> <p>(74) 대리인
문두현</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **흑색화 표면 처리 동박 및 캐리어박 부착 동박**

(57) 요약

구리 입자를 사용한 미세 조화(粗化)에 의해 흑색화된 처리 표면을 갖는 흑색화 표면 처리 동박이 제공된다. 이 흑색화 표면 처리 동박으로서, 상기 처리 표면은, JIS B 0601(2001)에 준거해서 측정되는, 거칠기 곡선의 제곱 평균 평방근 경사 $R\Delta q$ 가 25 이하이며, 또한, JIS Z 8729(2004) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정되는 $L^*a^*b^*$ 표색계의 명도 L^* 이 30 이하인, 흑색화 표면 처리 동박이 제공된다. 본 발명에 따르면, 수지 필름에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 동박 에칭 후의 필름 투명성을 높게 할 수 있으며, 또한, 스트라이프 또는 메쉬상 배선의 시인성을 저감하는데 충분한 바람직한 흑색을 실현하는 것이 가능한 흑색화 표면 처리 동박을 제공할 수 있다.

대표도 - 도2a



(52) CPC특허분류

C25D 3/38 (2013.01)

C25D 7/0614 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

구리 입자를 사용한 미세 조화(粗化)에 의해 흑색화된 처리 표면을 갖는 흑색화 표면 처리 동박으로서, 상기 처리 표면은, JIS B 0601(2001)에 준거해서 측정되는, 거칠기 곡선의 제곱 평균 평방근 경사 $R\Delta q$ 가 25 이하이며, 또한, JIS Z 8729(2004) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정되는 $L^*a^*b^*$ 표색계의 명도 L^* 이 30 이하인 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 처리 표면은, JIS Z 8701(1999) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정되는 XYZ 표색계의 Y값이 10 이하인 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 $R\Delta q$ 가 3~10인 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 처리 표면은, JIS Z 8729(2004) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정되는 $L^*a^*b^*$ 표색계의 a^* 값이 4 이하인 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 처리 표면은, JIS B 0601(2001)에 준거해서 측정되는 거칠기 곡선 요소의 평균 높이 R_c 가 $0.1\sim 1.0\mu m$ 인 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 처리 표면은, JIS B 0601(2001)에 준거해서 측정되는 산술 평균 거칠기 R_a 가 $0.10\sim 0.35\mu m$ 인 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구리 입자가, 구리 및 불가피 불순물로 이루어지는 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흑색화 표면 처리 동박을 상기 처리 표면측에서 두께 $100\mu m$ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 필름의 편면에 첩합한 후, 에칭에 의해 상기 동박을 제거했을 경우에, 남겨진 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 필름이 60% 이하의 헤이즈값을 갖는 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
0.1~18 μ m의 두께를 갖는 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
터치 패널 센서용의 배선 재료로 사용되는 흑색화 표면 처리 동박.

청구항 11

캐리어박과, 당해 캐리어박 상에 마련된 박리층과, 당해 박리층 상에 상기 처리 표면을 외측으로 해서 마련된 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 흑색화 표면 처리 동박을 구비한 캐리어박 부착 동박.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 흑색화 표면 처리 동박 및 캐리어 부착 동박에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대전화, 휴대정보단말 등의 다양한 전자기기의 조작부에 터치 패널이 채용되고 있다. 터치 패널은, 액정 표시 장치 등의 표시용 패널의 표시면 상에, 손끝이나 펜끝 등의 접촉 위치를 검출하는 입력 장치를 조합한 전자 부품이며, 사용자가 화면의 조작 수순을 보면서 용이하게 입력 조작을 행하는 점에서 편의성이 높다. 터치 패널에는, 그 구조 및 검출 방식의 차이에 따라, 저항막형이나 정전 용량형 등의 다양한 타입이 존재한다.

[0003] 특히, 정전 용량 방식 터치 패널은, 손끝과 도전막과의 사이에서의 정전 용량의 변화를 포착해서 위치를 검출하는 것이며, 손가락이 패널 표면에 다가가는 것만으로 정전 결합이 일어나는 성질을 살려서, 접촉하기 전에 커서를 표시하는 표현이나 조작이 가능하다. 정전 용량 방식에는 표면형과 투영형의 2종류가 존재한다. 도 1에 나타나는 바와 같이, 투영형의 정전 용량 방식 터치 패널(10)은, x축 방향 및 y축 방향으로 각각 패터닝된 2층의 투명 전극층(12, 12')을 절연층(14)을 끼워서 적층해, 터치된 위치를 전극 간의 정전 용량의 변화로부터 검출하는 것이며, 고정도(高精度)로 다점 검출 가능하기 때문에, 스마트폰 등의 휴대기기에 채용되고 있다. 또, 도 1에 있어서는, 투명 전극층(12)/절연층(14)/투명 전극층(12')의 적층물은 유리 기판(16)과 보호 커버(18)에 협지(挾持)되어 있다.

[0004] 최근, 정전 용량 방식 터치 패널에 있어서, 종래 널리 사용되고 있던 ITO(인듐주석 산화물) 투명 전극 대신에, 동박을 스트라이프상 또는 메쉬상의 구리 배선으로 가공해서 사용하는 것이 제안되어 있다. 이러한 구리 배선은 ITO 투명 전극보다도 저저항이고, 그 때문에, 보다 고감도이며 동작 안정성이 우수한 터치 패널을 실현할 수 있다. 예를 들면, 특허문헌 1(일본국 특개2013-206315호 공보)에는, 필름 표면과 이면의 투시가 필요한 부분의 각각에 스트라이프상 또는 메쉬상의 구리 배선을 구비한 터치 패널 센서가 개시되어 있다. 구리 배선은 본래, 금속 특유의 경면(鏡面) 반사 때문에 반사율이 높아지지만, 특허문헌 1의 터치 패널 센서에서는, 구리 배선이 시인(視認)되는 쪽의 면을 산화막화해서 흑색화함으로써, 구리 배선으로부터의 반사를 낮게 억제하고, 그에 따라 터치 패널 센서로서 디스플레이에 탑재했을 때의 콘트라스트의 저하를 억제하고 있다. 또한, 이 스트라이프상 또는 메쉬상의 구리 배선의 형성은, 동박을 필름에 첩합한 적층체에 포토리소그래피에 의한 패터닝 및 동박의 에칭 제거를 실시함에 의해 행해지고, 그 후, 구리 배선이 시인되는 측에 알칼리 약액을 사용해서 흑색화 처리가 행해진다.

[0005] 한편, 플라즈마 디스플레이 전면 패널용의 전자과 차폐 도전성 메쉬에 사용되는 동박으로서, 흑색화 또는 갈색화 처리를 실시한 동박이 알려져 있다. 예를 들면, 특허문헌 2(WO2007/007870)에는, 미처리 동박의 표면에, 니켈계 흑색화 처리면이나 코발트계 흑색화 처리면을 구비하는 표면 처리 동박이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3(일본국 특개2005-187913호 공보)에는, 단단계로 행하는 구리 도금에 의해 형성된 갈색면을 구비하는 갈색화 표면 처리 동박이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본국 특개2013-206315호 공보
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2007/007870호
- (특허문헌 0003) 일본국 특개2005-187913호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그런데, 인용문헌 2나 인용문헌 3에 개시되는 바와 같은 미리 흑색화 또는 갈색화된 표면 처리 동박을 터치 패널 센서용의 배선 재료로서 사용할 수 있으면, 흑색화 처리를 별도 행할 필요가 없어지기 때문에 안심맞춤이다. 한편, 특허문헌 1과 같은 스트라이프상 등의 구리 배선은 동박을 에칭 제거해서 형성되기 때문에, 액정 표시 장치 등의 터치 패널에 표시되는 화상을 선명하게 하기 위해서는, 동박이 에칭된 개소에 있어서의 필름(예를 들면 PET 필름 등의 수지 필름)의 투명성의 확보가 중요해진다. 또한, 동박이 에칭된 개소에 있어서의 필름의 투명성(이하, 동박 에칭 후의 필름의 투명성이라 함)은, 그곳에 존재해 있던 동박의 표면 거칠기 등의 표면 프로파일이 필름 표면에 인계되기 때문에, 동박의 표면 프로파일에 크게 좌우되기 때문이다. 이러한 점에서, 특허문헌 2에 기재된 표면 처리 동박은, 동박 에칭 후의 필름의 투명성은 우수하지만, 구리 에칭액에 대해 구리보다도 용해하기 어려운 니켈계 흑색화 처리 또는 코발트계 흑색화 처리가 실시되어 있기 때문에, 에칭 시의 선 불균일이 생기거나, 혹은 구리 에칭액이 오염되어 액 농도를 제어하기 어려워진다. 또한, 특허문헌 3에 기재된 표면 처리 동박은, 에칭 저해 요인으로 되는 이종(異種) 금속을 갈색화 처리 표면에 포함하지 않기 때문에, 특허문헌 2의 흑색화 처리와 같은 에칭 시의 선 불균일은 생기기 어렵지만, 다단계의 베이킹 도금에 의해, 동박 에칭 후의 필름의 투명성이 나빠지기 때문에, 백라이트가 산란해버려, 액정 표시부의 화상이 선명하게 보이기 어려워진다.
- [0008] 본 발명자들은, 금번, 구리 입자를 사용한 미세 조화(粗化)에 의해 동박을 흑색화하고, 그에 따라 처리 표면의 요철 및 그 경사를 저감함으로써, 수지 필름에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 동박 에칭 후의 필름의 투명성을 높게 할 수 있으며, 또한, 스트라이프 또는 메쉬상 배선의 시인성을 저감하는데 충분한 바람직한 흑색을 실현할 수 있다는 지견을 얻었다.
- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 수지 필름에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 동박 에칭 후의 필름 투명성을 높게 할 수 있으며, 또한, 스트라이프 또는 메쉬상 배선의 시인성을 저감하는데 충분한 바람직한 흑색을 실현하는 것이 가능한, 터치 패널용 전극 재료의 용도에 적합한 흑색화 표면 처리 동박을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 그러한 흑색화 표면 처리 동박을 구비한 캐리어박 부착 동박을 제공하는 것에 있다.
- [0010] 본 발명의 일 태양에 따르면, 구리 입자를 사용한 미세 조화에 의해 흑색화된 처리 표면을 갖는 흑색화 표면 처리 동박으로서,
- [0011] 상기 처리 표면은, JIS B 0601(2001)에 준거해서 측정되는, 거칠기 곡선의 제곱 평균 평방근 경사 $R\Delta q$ 가 25 이하이며, 또한, JIS Z 8729(2004) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정되는 $L^*a^*b^*$ 표색계의 명도 L^* 이 30 이하인, 흑색화 표면 처리 동박이 제공된다.
- [0012] 본 발명의 다른 일 태양에 따르면, 캐리어박과, 당해 캐리어박 상에 마련된 박리층과, 당해 박리층 상에 상기 처리 표면을 외측으로 해서 마련된 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박을 구비한, 캐리어박 부착 동박이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 투영형의 정전 용량 방식 터치 패널의 일반적인 구성을 나타내는 도면.
- 도 2a는 터치 패널용의 구리 배선의 일례를 나타내는 도면.
- 도 2b는 터치 패널용의 구리 배선의 다른 일례를 나타내는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 흑색화 표면 처리 동박

[0015] 본 발명의 동박은 흑색화 표면 처리 동박이다. 이 흑색화 표면 처리 동박은, 구리 입자를 사용한 미세 조화에 의해 흑색화된 처리 표면을 갖는다. 구리 입자를 사용한 미세 조화에 의해 흑색화됨으로써 처리 표면의 거칠기 곡선은 요철이 작은 것으로 되어 있고, 특히 요철의 기울기가 작은 것으로 특성지어진다. 이 요철의 기울기가 작은 처리 표면은, JIS B 0601(2001)에 준거해서 측정되는, 거칠기 곡선의 제곱 평균 평방근 경사 $R\Delta q$ 가 25 이하임에 의해서 규정된다. 이러한 요철의 기울기, 즉 $R\Delta q$ 가 작음으로써, 수지 필름(예를 들면 PET 필름)에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 동박 에칭 후의 필름의 투명성을 유의하게 높게 할 수 있다. 상술한 바와 같이, 액정 표시 장치 등의 터치 패널에 표시되는 화상을 선명하게 표시시키기 위해서는 동박 에칭 후의 필름의 투명성의 확보가 중요해지지만, 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박을 사용함으로써 이 필름의 투명성을 실현할 수 있다. 또한, 이 흑색화 표면 처리 동박은 스트라이프 또는 메쉬상 배선의 시인성을 저감하는데 충분한 바람직한 흑색을 실현할 수 있는 것이며, 이 특성은 JIS Z 8729(2004) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정되는 $L^*a^*b^*$ 표색계의 명도 L^* 이 30 이하임에 의해서 규정된다. 상술한 바와 같이, 구리 배선은 본래, 금속 특유의 경면 반사 때문에 반사율이 높아지지만, 상기와 같은 명도 L^* 로 흑색화함으로써, 터치 패널 센서로서 디스플레이에 탑재했을 때의 표시 화상을 선명하게 할 수 있다. 이렇게, 본 발명에 따르면, 수지 필름에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 동박 에칭 후의 필름 투명성을 높게 할 수 있으며, 또한, 스트라이프 또는 메쉬상 배선의 시인성을 저감하는데 충분한 바람직한 흑색을 실현하는 것이 가능한 흑색화 표면 처리 동박이 제공된다.

[0016] 따라서, 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박은, 터치 패널 센서용의 배선 재료로 사용되는 것이 바람직하며, 종래 터치 패널 센서에 널리 사용되고 있던 ITO 투명 전극보다도 저저항인 보다 좋은 대체 재료로 된다. 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박이 터치 패널 센서용의 배선 재료로 사용될 경우, 도 2a에 나타나는 바와 같이, 구리 배선(22)과 필름(24)이 적층된 구성에 있어서, 시인되는 측(도 2a에서는 필름(24)측)에 흑색화된 처리 표면(22a)을 향해서 배치되는 것이 바람직하다. 또한, 도 2b에 나타나는 바와 같이, 필름(24)의 양면에 구리 배선(22, 22')을 적층시켜도 되지만, 이 경우는, 적어도 상측의 구리 배선(22')은 시인되는 측(도 2b에서는 필름(24)에 대해서 배선(22')측)에 흑색화된 처리 표면(22a')을 향해서 배치되는 것이 바람직하며, 양측의 구리 배선(22, 22')이 시인되는 측에 흑색화된 처리 표면(22a, 22a')을 향해 있어도 된다. 도 2a 및 2b의 어떠한 구성에 있어서도, 구리 배선은 시인되는 측과 반대측에도 흑색화된 처리 표면을 갖고 있어도 된다.

[0017] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박은, 구리 입자를 사용한 미세 조화에 의해 흑색화된 처리 표면을 갖는다. 이렇게 본 발명의 흑색화된 처리 표면은 구리 입자로 구성되기 때문에, 에칭성이 우수하다. 즉, 특허문헌 2에 개시되는 바와 같은 구리 에칭액에 대해 구리보다도 용해하기 어려운 니켈계 흑색화 처리 또는 코발트계 흑색화 처리는, 에칭 시의 선 불균일이 생기거나, 혹은 구리 에칭액이 오염되어 액 농도를 제어하기 어려워지지만, 그러한 결점이 해소된다. 따라서, 구리 입자가, 구리 및 불가피 불순물로 이루어지는 것이 바람직하다. 구리 입자의 입경은 특히 한정되지 않는다. 이것은, 구리 입자의 입경은, 거칠기 곡선의 제곱 평균 평방근 경사 $R\Delta q$, 거칠기 곡선 요소의 평균 높이 R_c , 산술 평균 거칠기 R_a 등의 표면 성상 파라미터에 반영되며, 그들의 파라미터로 평가하면 충분하기 때문이다. 무엇보다도, 구리 입자의 입경은, 10nm~250nm가 바람직하다고 할 수 있다. 구리 입자의 형상은, 특히 한정되지 않지만, 분말 떨어짐을 효과적으로 방지하는 관점에서 생각하면, 대략 구상인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박의 처리 표면은, 거칠기 곡선의 제곱 평균 평방근 경사 $R\Delta q$ 가 25 이하이다. $R\Delta q$ 는, JIS B 0601(2001)에 준거해서 측정되는, 거칠기 곡선의 기준 길이 1에 있어서의 국부 경사 dZ/dx 의 제곱 평균 평방근이며, 이하의 식:

[0019]

$$R\Delta q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l \left[\frac{d}{dx} Z(x) \right]^2 dx}$$

[0020] 에 의해서 규정되는 것이다. 이렇게 $R\Delta q$ 는 요철의 경사를 평균화한 파라미터이며, 처리 표면에 있어서의 용기의 유무를 명확하게 시사한다. 즉, $R\Delta q$ 가 지나치게 높으면 용기나 요철이 지나치게 큰 것을 의미하며, 동박 에칭 후의 필름의 투명성이 나빠진다. 이러한 점에서, $R\Delta q$ 가 25 이하이면 처리 표면에 있어서의 용기나 요철이 작아지기 때문에, 동박 에칭 후의 필름의 투명성이 향상한다. 바람직한 $R\Delta q$ 는 3~25이며, 더 바람직하게는

3~10이고, 특히 바람직하게는 3~8이고, 가장 바람직하게는 4~7이다. 이러한 범위이면, 동박 에칭 후의 필름의 투명성을 더 향상할 수 있으며, 또한, 미세 조화량을 줄여서 용기로 검게 하는 것도 어느 정도 가능해진다.

[0021] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박의 처리 표면은, JIS Z 8729(2004) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정되는 $L^*a^*b^*$ 표색계의 명도 L^* 이 30 이하이며, 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 15 이하, 더 바람직하게는 13 이하이다. 하한값은 특히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.5 이상이다. 명도 L^* 은 그 값이 낮을수록 보다 검게 보이는 것을 의미하며, 그 값이 높을수록 보다 희게 보이는 것을 의미한다. 이러한 점에서, 상기 범위 내이면, 수지 필름에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 스트라이프 또는 메쉬상 배선의 시인성을 보다 효과적으로 저감할 수 있다. 그 결과, 터치 패널 센서로서 디스플레이에 탑재했을 때의 표시 화상을 선명하게 할 수 있다.

[0022] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박의 처리 표면은, JIS Z 8701(1999) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정되는 XYZ 표색계의 Y값이 10 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5 이하이다. 하한값은 특히 한정되지 않지만, 전형적으로는 0.5 이상이다. Y값은 시감반사율(視感反射率)이라 불리는 것이며, 녹색과 반사율을 겸비한 파라미터이다. 특히, Y값이 10 이하이면, 반사율이 낮아지는 결과, 디스플레이부의 센서가 반사해서 희게 보인다는 현상을 효과적으로 회피 내지 억제할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0023] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박의 처리 표면은, JIS Z 8729(2004) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정되는 $L^*a^*b^*$ 표색계의 a^* 값이 4 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 $-5\sim3$, 더 바람직하게는 $-3\sim2$ 이다. $L^*a^*b^*$ 표색계의 a^* 값은 그 값이 높을수록 붉은 감이 들어간 색조인 것을 의미하지만, 인간의 눈에는 붉은 감이 들어간 색조가 눈에 띄기 쉬운 경향이 있다. 이러한 점에서, 터치 패널 센서용의 배선 재료의 용도에 있어서, a^* 값이 상기와 같은 범위이면 붉은 감이 강조되지 않아 배선이 보다 눈에 띄기 어려워지는 점에서 보다 바람직한 색조를 나타낸다고 할 수 있다.

[0024] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박의 처리 표면은, JIS B 0601(2001)에 준거해서 측정되는 거칠기 곡선 요소의 평균 높이 R_c 가 $0.1\sim1.0\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 $0.1\sim0.8\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $0.1\sim0.5\mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $0.2\sim0.4\mu\text{m}$ 이다. 상기 범위 내이면, 수지 필름에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 회로 벗겨짐이 일어나기 어려우며, 또한, 회로 패턴의 직선성도 실현하기 쉽다.

[0025] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박의 처리 표면은, JIS B 0601(2001)에 준거해서 측정되는 산술 평균 거칠기 R_a 가 $0.10\sim0.35\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 $0.15\sim0.25\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $0.20\sim0.25\mu\text{m}$ 이다. 상기 범위 내이면, 수지 필름에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 회로 벗겨짐이 일어나기 어려우며, 또한, 회로 패턴의 직선성도 실현하기 쉽다.

[0026] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박은, 흑색화 표면 처리 동박을 상기 처리 표면측에서 두께 $100\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(PET) 필름의 편면에 첩합한 후, 에칭에 의해 동박을 제거했을 경우에, 남겨진 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 필름이 60% 이하의 헤이즈값(Haze)을 갖는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 50% 이하, 더 바람직하게는 45% 이하, 특히 바람직하게는 20% 이하, 가장 바람직하게는 10% 이하이다. 하한값은 특히 한정되지 않지만, 예를 들면 1% 이상이다. 헤이즈값은 불투명도를 의미하므로, 상기와 같이 낮은 헤이즈값은 높은 투명성을 의미한다. 따라서, 이러한 구성의 흑색화 표면 처리 동박은, 수지 필름에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 동박 에칭 후의 필름의 투명성을 높게 할 수 있다. 또, 헤이즈값은, 흑색화 표면 처리 동박과 PET 필름(두께 $100\mu\text{m}$)을 열압착해서 동장(銅張) 적층판을 제작한 후, 당해 표면 처리 동박을 에칭 제거하고, 남은 PET 필름을, 시판의 헤이즈미터(예를 들면, 니혼덴쇼쿠고교가부시 키가이샤제, NDH5000)를 사용해서, JIS K 7136(2000)에 준하여, 23°C에서의 필름의 헤이즈값(Haze : 단위%)을 3개소 측정하고, 그 평균값을 구함에 의해 행하면 된다.

[0027] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박의 두께는 특히 한정되지 않지만, $0.1\sim18\mu\text{m}$ 가 바람직하며, 보다 바람직하게는 $0.5\sim10\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $0.5\sim7\mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $0.5\sim5\mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 $0.5\sim3\mu\text{m}$ 이다. 또, 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박은, 통상의 동박의 표면에 흑색 조화를 행한 것에 한하지 않으며, 캐리어박 부착 동박의 동박 표면의 흑색 조화를 행한 것이어도 된다.

[0028] 흑색화 표면 처리 동박의 제조 방법

[0029] 본 발명에 따른 흑색화 표면 처리 동박의 바람직한 제조 방법의 일례를 설명하지만, 본 발명에 따른 흑색화 표면 처리 동박은 이하에 설명하는 방법에 한하지 않으며, 구리 입자를 사용한 미세 조화가 행해지는 한, 여러 방

법에 의해서 제조된 것이어도 된다.

[0030] (1) 동박의 준비

[0031] 흑색화 표면 처리 동박의 제조에 사용하는 동박으로서, 전해 동박 및 압연 동박의 쌍방의 사용이 가능하다. 또한, 동박은, 무조화의 동박이어도 되고, 예비적 조화를 실시한 것이어도 된다. 동박의 두께는 특히 한정되지 않지만, 0.1~18 μm 가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.5~10 μm , 더 바람직하게는 0.5~7 μm , 특히 바람직하게는 0.5~5 μm , 가장 바람직하게는 0.5~3 μm 이다. 동박이 캐리어박 부착 동박의 형태로 준비될 경우에는, 동박은, 무전해 구리 도금법 및 전해 구리 도금법 등의 습식 성막법, 스퍼터링 및 화학 증착 등의 건식 성막법, 또는 그들의 조합에 의해 형성한 것이어도 된다.

[0032] 구리 입자에 의한 미세 조화가 행해지게 되는 동박의 표면은, 물결침의 최대 고저차(Wmax)가 2.0 μm 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1.2 μm 이하, 더 바람직하게는 0.8 μm 이하이다. 하한값은 특히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.1 μm 이상이다. 상기 범위 내이면, 구리 입자에 의한 미세 조화를 행했을 때에, 거칠기 곡선의 제곱 평균 평방근 경사 RΔq로 규정되는 요철의 기울기를 저감할 수 있고, 수지 필름(예를 들면 PET 필름)에 첩합해서 터치 패널용의 스트라이프 또는 메쉬상의 배선으로 가공되었을 경우에, 동박 에칭 후의 필름의 투명성을 유의하게 높게 할 수 있다. 또, 「물결침의 최대 고저차(Wmax)」란, 삼차원 표면 구조 해석 현미경을 사용해서 얻어지는 시료 표면의 요철에 관한 정보로부터, 물결침에 따른 파형 데이터를 필터링해서 추출한 파형 데이터에 있어서의 고저차의 최대값(파형의 최대 피크 높이와 최대 밸리 깊이의 합)을 말하며, 예를 들면, 측정 기기로서 zygo New View 5032(Zygo사제)를 사용하고, 해석 소프트웨어로 Metro Pro Ver. 8.0.2를 사용하고, 저주파 필터를 11 μm 의 조건을 채용함에 의해 측정할 수 있다.

[0033] (2) 흑색 조화

[0034] 구리 입자를 사용한 미세 조화에 의해, 동박의 적어도 한쪽의 표면을 흑색화시킨다. 이 흑색 조화는, 흑색 조화용 구리 전해 용액을 사용한 전해에 의해 행해진다. 바람직한 흑색 조화용 구리 전해 용액은, 구리 농도 10~20g/l, 프리 황산 농도 30~100g/l, 염소 농도 20~100ppm의 전해 용액이다. 여기에서, 구리 농도가 10g/l 미만일 경우에는, 구리 입자의 전착 속도가 느려져, 공업적으로 요구되는 생산성을 만족시키지 못하기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 구리 농도가 20g/l를 초과하면, 후술하는 전류 밀도와와의 관계로, 평활 도금 조건에 근접해, 흑색 조화가 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다. 그리고, 프리 황산 농도는, 이 구리 농도와와의 관계로, 이 농도 범위를 이탈하면, 전해 시의 통전 특성이 변화해서, 양호한 흑색 조화가 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다.

[0035] 흑색 조화용 구리 전해 용액에는 첨가제를 추가로 더해서 미세 조화를 제어하는 것이 바람직하다. 그러한 첨가제의 바람직한 예로서는, 폴리에틸렌글리콜 및 비스(3-설포프로필)디설피드의 조합, 폴리아크릴산나트륨 등을 들 수 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜 및 비스(3-설포프로필)디설피드는, 각각 농도 10~500ppm으로 흑색 조화용 구리 전해 용액에 첨가되는 것이 바람직하다. 폴리아크릴산나트륨은, 농도 10~1000ppm으로 흑색 조화용 구리 전해 용액에 첨가되는 것이 바람직하다. 이렇게 첨가제를 단독으로 또는 적의(適宜) 조합해서 첨가함에 의하여, 침상의 입자 성장을 억제해, 구상의 미세 조화 입자를 형성할 수 있다.

[0036] 흑색 조화용 구리 전해 용액을 사용한 전해는, 용액 온도 20~40℃의 전해액 중에서, 동박을 음극으로 분극하고, 전류 밀도 30~100A/dm², 시간 2~10sec의 조건에서 행하는 것이 바람직하다. 용액 온도가 20℃ 미만으로 되면, 형성하는 조화 입자의 형상에 불균일이 생기기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 이 용액 온도가 40℃를 초과하면, 흑색 조화용 구리 전해 용액의 용액 성상의 변화가 일어나기 쉬워, 안정한 미세 조화를 할 수 없어지는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 전류 밀도가 30A/dm² 미만일 경우에는, 충분한 흑색 조화를 할 수 없어, 흑색 조화면의 명도 L*을 30 이하로 하는 것이 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 전류 밀도가 100A/dm²를 초과하면, 미세한 구리 입자의 석출 속도가 과잉해져, 형성되는 구리 입자 형상이, 양호한 구상체로 되지 않게 되기 때문에 바람직하지 않다.

[0037] (3) 방청 처리

[0038] 소망에 따라, 흑색 조화 후의 동박에 방청 처리를 실시해도 된다. 방청 처리는, 아연을 사용한 도금 처리를 포함하는 것이 바람직하다. 아연을 사용한 도금 처리는, 아연 도금 처리 및 아연 합금 도금 처리의 어느 것이어도 되며, 아연 합금 도금 처리는 아연-니켈 합금 처리가 특히 바람직하다. 아연-니켈 합금 처리는 적어도 Ni 및 Zn을 포함하는 도금 처리이면 되고, Sn, Cr, Co 등의 다른 원소를 더 포함하고 있어도 된다. 아연-니켈 합

금 도금에 있어서의 Ni/Zn 부착 비율은, 질량비로, 1.2~10이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2~7, 더 바람직하게는 2.7~4이다. 또한, 방청 처리는 크로메이트 처리를 더 포함하는 것이 바람직하며, 이 크로메이트 처리는 아연을 사용한 도금 처리 후에, 아연을 포함하는 도금의 표면에 행해지는 것이 보다 바람직하다. 이렇게 함으로써 방청성을 더 향상시킬 수 있다. 특히 바람직한 방청 처리는, 아연-니켈 합금 도금 처리와 그 후의 크로메이트 처리와의 조합이다.

[0039] (4) 실란 커플링제 처리

[0040] 소망에 따라, 동박에 실란 커플링제 처리를 실시해, 실란 커플링제층을 형성해도 된다. 이에 따라 내습성, 내약품성 및 접착제 등과의 밀착성 등을 향상할 수 있다. 실란 커플링제층은, 실란 커플링제를 적의 희석해서도 포하고, 건조시킴에 의해 형성할 수 있다. 실란 커플링제의 예로서는, 4-글리시딜부틸트리메톡시실란, γ -글리시도시프로필트리메톡시실란 등의 에폭시 관능성 실란 커플링제, 또는 γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-3-(4-(3-아미노프로폭시)부톡시)프로필-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노 관능성 실란 커플링제, 또는 γ -메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토 관능성 실란 커플링제 또는 비닐트리메톡시실란, 비닐페닐트리메톡시실란 등의 올레핀 관능성 실란 커플링제, 또는 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 아크릴 관능성 실란 커플링제, 또는 이미다졸실란 등의 이미다졸 관능성 실란 커플링제, 또는 트리아진실란 등의 트리아진 관능성 실란 커플링제 등을 들 수 있다.

[0041] 캐리어박 부착 동박

[0042] 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박은, 캐리어박 부착 동박의 형태로 제공할 수 있다. 특히, 터치 패널 센서로서 디스플레이에 탑재했을 때의 표시 화상을 선명하게 하기 위하여, 보다 좁은 회로 패턴폭이나 구리 배선의 높이를 5 μ m 이하로 할 경우에는, 얇은 동박을 사용하게 되기 때문에, 핸들링성 향상의 관점에서, 캐리어 부착 동박을 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 캐리어박 부착 동박은, 캐리어박과, 이 캐리어박 상에 마련된 박리층과, 이 박리층 상에 흑색화 처리 표면을 외측으로 해서 마련된 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박을 구비해서 이루어진다. 무엇보다도, 캐리어박 부착 동박은, 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박을 사용하는 것 이외는, 공지의 층 구성이 채용 가능하다.

[0043] 캐리어박은, 흑색화 표면 처리 동박을 지지해서 그 핸들링성을 향상시키기 위한 박이다. 캐리어박의 예로서는, 알루미늄박, 동박, 표면을 메탈 코팅한 수지 필름 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 동박이다. 동박은 압연 동박 및 전해 동박의 어느 것이어도 된다. 캐리어박의 두께는 전형적으로는 200 μ m 이하이며, 바람직하게는 18 μ m ~ 200 μ m이다.

[0044] 박리층은, 캐리어박의 벗김 강도를 약하게 해, 당해 강도의 안정성을 담보하고, 또한 고온에서의 프레스 성형시에 캐리어박과 동박의 사이에서 일어날 수 있는 상호 확산을 억제하는 기능을 갖는 층이다. 박리층은, 캐리어박의 한쪽의 면에 형성되는 것이 일반적이지만, 양면에 형성되어도 된다. 박리층은, 유기 박리층 및 무기 박리층의 어느 것이어도 된다. 유기 박리층에 사용되는 유기 성분의 예로서는, 질소 함유 유기 화합물, 황 함유 유기 화합물, 카르복시산 등을 들 수 있다. 질소 함유 유기 화합물의 예로서는, 트리아졸 화합물, 이미다졸 화합물 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 트리아졸 화합물은 박리성이 안정하기 쉬운 점에서 바람직하다. 트리아졸 화합물의 예로서는, 1,2,3-벤조트리아졸, 카르복시벤조트리아졸, N',N'-비스(벤조트리아졸릴메틸)우레아, 1H-1,2,4-트리아졸 및 3-아미노-1H-1,2,4-트리아졸 등을 들 수 있다. 황 함유 유기 화합물의 예로서는, 메르캅토펜조티아졸, 티오시아누르산, 2-벤즈이미다졸티올 등을 들 수 있다. 카르복시산의 예로서는, 모노카르복시산, 디카르복시산 등을 들 수 있다. 한편, 무기 박리층에 사용되는 무기 성분의 예로서는, Ni, Mo, Co, Cr, Fe, Ti, W, P, Zn, 크로메이트 처리막 등을 들 수 있다. 또, 박리층의 형성은 캐리어박의 적어도 한쪽의 표면에 박리층 성분 함유 용액을 접촉시키고, 박리층 성분을 캐리어박의 표면에 고정하는 것 등에 의해 행하면 된다. 캐리어박의 박리층 성분 함유 용액에의 접촉은, 박리층 성분 함유 용액에의 침지, 박리층 성분 함유 용액의 분무, 박리층 성분 함유 용액의 유하 등에 의해 행하면 된다. 또한, 박리층 성분의 캐리어박 표면에의 고정은, 박리층 성분 함유 용액의 건조, 박리층 성분 함유 용액 중의 박리층 성분의 전착 등에 의해 행하면 된다. 박리층의 두께는, 전형적으로는 1nm ~ 1 μ m이며, 바람직하게는 5nm ~ 500nm이다.

[0045] 흑색화 표면 처리 동박으로서, 상술한 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박을 사용한다. 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박은 구리 입자를 사용한 미세 조화(흑색화)가 실시된 것이지만, 수순으로서, 우선 박리층의 표면에 동층을 동박으로서 형성하고, 그 후 적어도 미세 조화(흑색화)를 행하면 된다. 미세 조화(흑색화)의 상세에 대해서는 상술한 바와 같다. 또, 동박은 캐리어 부착 동박으로서의 이점을 살리기 위하여, 극박 동박의 형태로

구성되는 것이 바람직하다. 극박 동박으로서의 바람직한 두께는 0.1 μm ~7 μm 이며, 보다 바람직하게는 0.5 μm ~5 μm , 더 바람직하게는 0.5 μm ~3 μm 이다.

[0046] 박리층과 동박의 사이에 다른 기능층을 마련해도 된다. 그러한 다른 기능층의 예로서는 보조 금속층을 들 수 있다. 보조 금속층은 니켈 및/또는 코발트로 이루어지는 것이 바람직하다. 보조 금속층의 두께는, 0.001~3 μm 로 하는 것이 바람직하다.

[0047] [실시예]

[0048] 본 발명을 이하의 예에 의해서 더 구체적으로 설명한다.

[0049] 예 1 : 흑색화 표면 처리 동박

[0050] 흑색화 표면 처리 동박의 제작 및 평가를 이하와 같이 해서 행했다.

[0051] (1) 전해 동박의 제작

[0052] 구리 전해액으로서 이하에 나타나는 조성의 황산 산성 황산구리 용액을 사용하고, 음극으로 표면 거칠기 Ra가 0.20 μm 인 티타늄계의 회전 전극을 사용하고, 양극으로는 DSA(치수 안정성 양극)를 사용해서, 용액 온도 45 $^{\circ}\text{C}$, 전류 밀도 55A/dm²로 전해해, 두께 12 μm 의 전해 동박을 얻었다. 이 전해 동박의 석출면의 물결침의 최대 고저차(Wmax)는 0.8 μm , 전극면의 물결침의 최대 고저차(Wmax)는 1.5 μm 였다.

[0053] <황산 산성 황산구리 용액의 조성>

[0054] - 구리 농도 : 80g/ℓ

[0055] - 프리 황산 농도 : 140g/ℓ

[0056] - 비스(3-설포프로필)디설피드 농도 : 30mg/ℓ

[0057] - 디알릴디메틸암모늄클로라이드 중합체 농도 : 50mg/ℓ

[0058] - 염소 농도 : 40mg/ℓ

[0059] <물결침의 최대 고저차(Wmax)>

[0060] 측정 기기로서 zygo New View 5032(Zygo사제)를 사용하고, 해석 소프트웨어로 Metro Pro Ver.8.0.2를 사용하고, 저주파 필터를 11 μm 의 조건을 채용해서, 물결침의 최대 고저차(Wmax)를 측정했다. 이때, 표면 처리 동박의 피측정면을 시료대에 밀착시켜서 고정하고, 시료편의 1cm각(角)의 범위 내의 중에서 108 μm ×144 μm 의 시야를 6점 선택해서 측정하고, 6개소의 측정점으로부터 얻어진 물결침의 최대 고저차(Wmax)의 평균값을 대표값으로서 채용했다.

[0061] (2) 흑색 조화

[0062] 상술한 전해 동박이 구비하는 전극면 및 석출면 중, 석출면측에 대해서, 이하에 나타나는 조성의 흑색 조화용 구리 전해 용액을 사용하고, 용액 온도 30 $^{\circ}\text{C}$, 전류 밀도 50A/dm², 시간 4sec의 조건에서 전해하여, 흑색 조화를 행했다.

[0063] <흑색 조화용 구리 전해 용액의 조성>

[0064] - 구리 농도 : 13g/ℓ

[0065] - 프리 황산 농도 : 70g/ℓ

[0066] - 염소 농도 : 35mg/ℓ

[0067] - 폴리에틸렌글리콜 농도 : 100ppm

[0068] - 비스(3-설포프로필)디설피드 농도 : 100ppm

[0069] (3) 방청 처리

[0070] 흑색 조화 후의 전해 동박의 양면에, 무기 방청 처리 및 크로메이트 처리로 이루어지는 방청 처리를 행했다. 우선, 무기 방청 처리로서, 피로인산욕(浴)을 사용해, 피로인산칼륨 농도 80g/ℓ, 아연 농도 0.2g/ℓ, 니켈 농

도 2g/l, 액온 40°C, 전류 밀도 0.5A/dm²에서 아연-니켈 합금 방청 처리를 행했다. 다음으로, 크로메이트 처리로서, 아연-니켈 합금 방청 처리 위에, 추가로 크로메이트층을 형성했다. 이 크로메이트 처리는, 크롬산 농도가 1g/l, pH 11, 용액 온도 25°C, 전류 밀도 1A/dm²로 행했다.

- [0071] (4) 실란 커플링제 처리
- [0072] 상기 방청 처리가 실시된 동박을 수세하고, 그 후 즉시 실란 커플링제 처리를 행해, 흑색 조화면의 방청 처리층 상에 실란 커플링제를 흡착시켰다. 이 실란 커플링제 처리는, 순수를 용매로 하고, 3-아미노프로필트리메톡시 실란 농도가 3g/l인 용액을 사용하며, 이 용액을 샤워링으로 흑색 조화면에 뿜어대서 흡착 처리함에 의해 행했다. 실란 커플링제의 흡착 후, 최종적으로 전열기에 의해 수분을 증발시켜, 두께 12μm의 흑색화 표면 처리 동박을 얻었다.
- [0073] (5) 평가
- [0074] 얻어진 흑색화 표면 처리 동박에 대하여, 각종 특성의 평가를 이하와 같이 행했다.
- [0075] <표면 정상 파라미터(RΔq, Rc 및 Ra)>
- [0076] 광학 측정 장치로서 레이저 현미경(올림푸스제, OLS4100)을 사용하고, JIS B 0601(2001)에 준거해서, 표면 처리 동박의 표면 정상 파라미터 RΔq, Rc 및 Ra를 측정했다. 이 측정은, 평가 길이를 642μm로 하고, 동박의 폭 방향에서 측정을 행했다. 여기에서, 동박의 폭 방향은, 전해 동박 제조 시의 회전 음극의 폭 방향(TD 방향)에 대응한다.
- [0077] <명도 L*, 색도a* 및 Y값>
- [0078] 분광 색채계(니혼덴쇼쿠고교가부시키가이샤제, SE6000)를 사용해서, 명도 L* 및 색도a*를 JIS Z 8729(2004) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서, Y값을 JIS Z 8701(1999) 및 JIS Z 8722(2009)에 준거해서 측정했다.
- [0079] <헤이즈값(Haze)>
- [0080] 표면 처리 동박과 PET 필름(두께 100μm)을 열압착해서 동장 적층판을 제작했다. 그 후, 당해 표면 처리 동박을 에칭 제거하고, 남은 PET 필름을, 헤이즈미터(니혼덴쇼쿠고교가부시키가이샤제, NDH5000)를 사용해서, JIS K 7136(2000)에 준하여, 23°C에서의 필름의 헤이즈값(Haze : 단위%)을 3개소 측정하고, 그 평균값을 구했다.
- [0081] 예 2
- [0082] 흑색 조화를 전해 동박의 전극면측에 대하여 행한 것 이외는, 예 1과 마찬가지로 해서 흑색화 표면 처리 동박의 제작 및 평가를 행했다.
- [0083] 예 3
- [0084] 흑색화 표면 처리 동박을 구비한 캐리어박 부착 동박의 제작 및 평가를 이하와 같이 해서 행했다.
- [0085] (1) 캐리어박의 제작
- [0086] 구리 전해액으로서 이하에 나타나는 조성의 황산 산성 황산구리 용액을 사용하고, 음극으로 표면 거칠기 Ra가 0.20μm인 티타늄제의 회전 전극을 사용하고, 양극으로는 DSA(치수 안정성 양극)를 사용해서, 용액 온도 45°C, 전류 밀도 55A/dm²로 전해해, 두께 12μm의 전해 동박을 캐리어박으로서 얻었다.
- [0087] <황산 산성 황산구리 용액의 조성>
- [0088] - 구리 농도 : 80g/l
- [0089] - 프리 황산 농도 : 140g/l
- [0090] - 비스(3-설포프로필)디설피드 농도 : 30mg/l
- [0091] - 디알릴디메틸암모늄클로라이드 중합체 농도 : 50mg/l
- [0092] - 염소 농도 : 40mg/l
- [0093] (2) 유기 박리층 형성
- [0094] 산세(酸洗) 처리된 캐리어용 동박의 전극면측을, CBTA(카르복시벤조트리아졸) 1000중량 ppm, 황산 150g/l 및

구리 10g/ℓ를 포함하는 CBTA 수용액에, 액은 30℃에서 30초간 침지해서 인양하고, CBTA 성분을 캐리어박의 전극면에 흡착시켰다. 이렇게 해서, 캐리어용 동박의 광택면의 표면에 CBTA층을 유기 박리층으로서 형성했다.

[0095] (3) 보조 금속층 형성

[0096] 유기 박리층이 형성된 캐리어용 동박을, 황산니켈을 사용해서 제작된 니켈 20g/ℓ 및 피로인산칼륨 300g/ℓ를 포함하는 용액에 침지해서, 액은 45℃, pH 3, 전류 밀도 5A/dm²의 조건에서, 두께 0.002μm 상당의 부착량의 니켈을 유기 박리층 상에 부착시켰다. 이렇게 해서 유기 박리층 상에 니켈층을 보조 금속층으로서 형성했다.

[0097] (4) 극박 동박 형성

[0098] 보조 금속층이 형성된 캐리어용 동박을, 산성 황산구리 용액에 침지하고, 전류 밀도 8A/dm²의 평활 도금 조건에서 60초간 전해해서, 두께 3μm의 극박 동박을 보조 금속층 상에 형성했다. 이 극박 동박의 석출면의 물결짐의 최대 고저차(Wmax)는 1.1μm였다.

[0099] (5) 흑색 조화

[0100] 상술한 극박 동박의 석출면에 대해서, 이하에 나타나는 조성의 흑색 조화용 구리 전해 용액을 사용하고, 용액 온도 30℃, 전류 밀도 50A/dm², 시간 4sec의 조건에서 전해하여, 흑색 조화를 행했다.

[0101] <흑색 조화용 구리 전해 용액의 조성>

[0102] - 구리 농도 : 13g/ℓ

[0103] - 프리 황산 농도 : 70g/ℓ

[0104] - 염소 농도 : 35mg/ℓ

[0105] - 폴리아크릴산나트륨 농도 : 400ppm

[0106] (6) 방청 처리

[0107] 흑색 조화 후의 캐리어박 부착 극박 동박의 양면에, 무기 방청 처리 및 크로메이트 처리로 이루어지는 방청 처리를 행했다. 우선, 무기 방청 처리로서, 피로인산옥을 사용해, 피로인산칼륨 농도 80g/ℓ, 아연 농도 0.2g/ℓ, 니켈 농도 2g/ℓ, 액은 40℃, 전류 밀도 0.5A/dm²에서 아연-니켈 합금 방청 처리를 행했다. 다음으로, 크로메이트 처리로서, 아연-니켈 합금 방청 처리 위에, 추가로 크로메이트층을 형성했다. 이 크로메이트 처리는, 크롬산 농도가 1g/ℓ, pH 11, 용액 온도 25℃, 전류 밀도 1A/dm²로 행했다.

[0108] (7) 실란 커플링제 처리

[0109] 상기 방청 처리가 실시된 동박을 수세하고, 그 후 즉시 실란 커플링제 처리를 행해, 흑색 조화면의 방청 처리층 상에 실란 커플링제를 흡착시켰다. 이 실란 커플링제 처리는, 순수용 용매로 하고, 3-아미노프로필트리메톡시 실란 농도가 3g/ℓ인 용액을 사용하며, 이 용액을 샤워링으로 흑색 조화면에 뿜어대서 흡착 처리함에 의해 행했다. 실란 커플링제의 흡착 후, 최종적으로 전열기에 의해 수분을 기산(氣散)시켜, 두께 3μm의 흑색화 표면 처리 극박 동박을 구비한, 캐리어박 부착 동박을 얻었다.

[0110] (8) 평가

[0111] 얻어진 흑색화 표면 처리 동박을 구비한 캐리어박 부착 동박에 대하여, 각종 특성의 평가를 예 1과 마찬가지로 해서 행했다.

[0112] 예 4(비교)

[0113] 흑색 조화 대신에 이하에 기술하는 갈색화 처리를 전해 동박의 전극면측에 대하여 행한 것 이외는, 예 1과 마찬가지로 해서 갈색화 표면 처리 동박의 제작 및 평가를 행했다.

[0114] <갈색화 처리>

[0115] 우선, 조화 처리를 실시하고 있지 않은 전해 동박(예 1(1)에서 제작된 것)을, 황산 농도 150g/ℓ, 액은 30℃의 묽은황산 용액에 30초간 침지해서, 표면의 청정화를 행했다. 이렇게 해서 청정화된 전해 동박에 대해서, 이하에 나타나는 공정(a)~(e)를 이 순서로 실시함에 의해 갈색화 처리를 행했다.

[0116] (a) 기초 도금 처리 공정

[0117] 상기 전해 동박의 전극면층에 대해서, 황산구리계 도금 용액을 베이킹 도금 조건에서 사용하여, 동박의 표면을 갈색으로 하기 위한 기초 도금 처리를 행했다. 이 기초 도금 처리는, 구리 농도 18g/l, 프리 황산 농도 100g/l, 액온 25℃의 황산구리 용액을 사용해서, 전류 밀도(Ia) 10A/dm²의 베이킹 도금 조건에서 전해함에 의해 행했다. 그 결과, 이 기초 도금 공정으로 행한 베이킹 도금은, 어느 정도의 요철을 동박 표면에 형성하기 위한 핵을 형성했을 뿐이며, 환산 두께 300mg/m²의 전착량이었다.

[0118] (b) 추가 도금 처리 공정

[0119] 이렇게 해서 기초 도금 처리된 동박의 표면에, 황산구리계 도금 용액을 베이킹 도금 조건에서 사용하여 1회의 도금 처리를 실시했다. 이때의 추가 도금 처리는 상기 공정(a)과 마찬가지로의 농도 및 액온의 황산구리 용액을 사용해서 행했다. 이때, 베이킹 도금을 행할 때에 채용하는 전류 밀도(Ib)를 Ia의 15%의 전류 밀도로 되는 1.5A/dm²로 하여, 공정(a)에서 동박의 표면에 형성한 핵에 대한 전류 집중을 방지해서 무용한 이상 석출을 방지했다. 이 추가 도금 공정에서의 전착량은, 환산 두께로서 50mg/m²의 전착량으로 했다.

[0120] (c) 피복 도금 처리 공정

[0121] 이렇게 해서 베이킹 도금을 실시한 동박면에, 구리 도금 용액을 사용해서 평활 도금 조건에서 피복 도금 처리를 행했다. 이 피복 도금은, 구리 농도 65g/l, 프리 황산 농도 150g/l, 액온 45℃의 황산구리 용액을 사용해서, 전류 밀도 15A/dm²의 평활 도금 조건에서 전해함에 의해 행했다. 이렇게 해서, 공정(a) 및 (b)에서 조화 처리한 표면을 매끄럽게 했다. 이때의 평활 도금의 환산 두께는 4g/m²였다.

[0122] (d) 마감 도금 처리 공정

[0123] 이렇게 해서 평활 도금 처리가 실시된 표면에, 구리 도금 용액을 베이킹 도금 조건에서 사용하여, 동박 표면을 갈색으로 마감하기 위한 마감 도금 처리를 실시하고, 그에 따라 극미세 동립(銅粒)을 부착 형성했다. 이 극미세 동립의 형성은, 9-페닐아크리딘을 첨가한, 구리 농도가 13g/l, 프리 황산 50g/l, 9-페닐아크리딘 150mg/l, 염소 농도 28ppm, 액온 35℃의 황산구리 용액을 사용해서, 전류 밀도 24A/dm²의 전해 조건에서 행했다. 이 마감 도금 처리 공정에서의 전착량은, 환산 두께로서 300mg/m²의 전착량으로 했다.

[0124] (e) 세정 및 건조 공정

[0125] 이렇게 해서 마감 도금이 실시된 동박에 대해서, 충분히 순수를 샤워링해서 세정을 행하고, 전열기에 의해 분위기 온도를 150℃로 한 건조로 내에 4초간 체류시키고, 수분을 증발시켜서 갈색화 처리면을 구비한 표면 처리 동박을 얻었다. 또, 수세는, 이 공정에 한하지 않으며, 상술한 각 공정의 사이에서 전공정의 용액을 후공정에 반입하지 않도록 적의 행했다.

[0126] 예 5(비교)

[0127] 흑색 조화를 행하지 않은 것 이외는 예 2와 마찬가지로 해서, 표면 처리 동박의 제작 및 평가를 행했다.

[0128] 결과

[0129] 예 1~5에 있어서 얻어진 평가 결과는 표 1에 나타나는 바와 같았다.

[0130] [표 1]

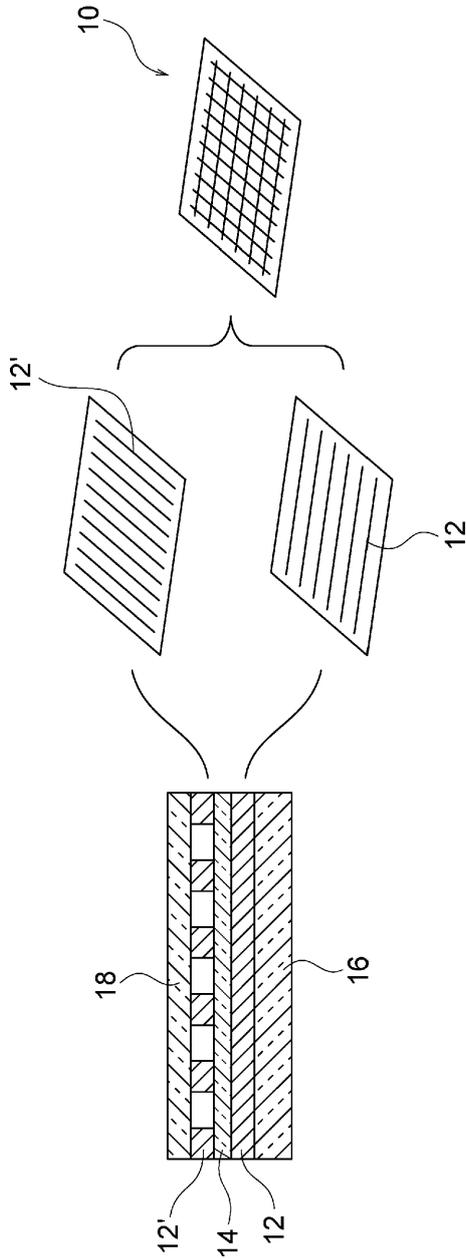
	예 1	예 2	예 3	예 4 (비교)	예 5 (비교)
RΔq (°)	5.8	11.8	7.9	73.4	10.3
Rc (μm)	0.4	0.7	0.3	1.3	0.7
Ra (μm)	0.17	0.28	0.17	0.48	0.27
명도 L*	12.9	27	14	25.6	57
색도 a*	1.7	3	2	2.9	9
Y 값	2.0	9.0	1.5	6.0	24.7
헤이즈 (%)	7	45	9	85	43

[0131] 표 1에 나타나는 결과로부터, RΔq가 25 이하이며, 또한, L*a*b* 표색계의 명도 L*이 30 이하인, 흑색화 표면 처리 동박을 제작한 예 1~3에 있어서, 낮은 헤이즈값이 실현되어 있으며, 그 때문에, 동박 에칭 후의 필름 투

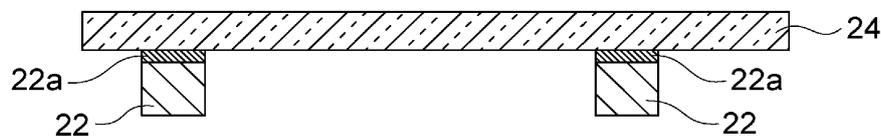
명성이 높아지는 것을 알 수 있다. 또한, 스트라이프 또는 메쉬상 배선의 시인성을 저감하는데 충분한 바람직한 흑색이 실현되어 있다. 또한, 예 1~3에 있어서는 모두 L*a*b* 표색계의 a*값이 낮으며, 붉은 감이 강조되지 않는(즉 배선이 보다 눈에 띄기 어려워지는) 바람직한 색조를 나타냈다. 따라서, 본 발명의 흑색화 표면 처리 동박은 터치 패널 센서용의 배선 재료의 용도에 극히 적합하다.

도면

도면1



도면2a



도면2b

